

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—123048

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 15/08

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
6766—4F

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 積層材

⑯ 特 願 昭56—9065
⑰ 出 願 昭56(1981)1月26日
⑱ 発 明 者 山嵜多嘉彦

東京都中央区京橋二丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内
⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋二丁目3番13
号

明 細 書

1. 発明の名称 積 層 材

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基含有ポリオレフィンおよび金属化合物を配合したカルボキシル基含有ポリオレフィンから選ばれる変性ポリオレフィンを含む層に金属メッキまたは真空メッキを施し、さらに必要に応じてその上にプラスチック層を設けてなることを特徴とする積層体。

2. 変性ポリオレフィンと、ポリオレフィンおよびもしくはポリアミドとを混合して得られた層に金属メッキまたは真空メッキを施してなる特許請求の範囲第1項記載の積層材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は変性ポリオレフィン層に金属メッキまたは真空メッキを施した、接着性にすぐれた積層材に関する。

プラスチックに対する金属メッキや金属蒸着などの真空メッキは、近年脚光を浴びてきてい

る。

その理由として、金属メッキについては、まずプラスチックの金属メッキが、金属へのメッキに比べて、

1. メッキ部品の軽量化が可能、
2. たとえメッキ層が剥れても基体の錆の発生がない、
3. 基材のプラスチック化によりコストダウンが図れる、
4. メッキ部分は電気を通し、メッキしない部分は絶縁体であるため、電気部品として利用できる、
5. 射出成形品へのメッキの場合は金属部品より複雑な部品が可能である、
6. 金属ダイカスト品の様なメッキ後のパフ仕上げを必要としない、
7. 太陽光線下の使用で温度は、金属の様に上昇しない、

等の利点を有することにある。

また、プラスチックへの金属蒸着の利点とし

ては、

1. 美麗な金属光沢をもっており、染色、コーティング等の方法により各種の色柄が得られる、
 2. バリア性が向上する、
 3. 紫外線、可視光線、赤外線をほとんど遮断し、光線反射率がすぐれ、反射率は100%に近い数値を示す、
 4. 導体となり、静電障害が減少し、作業性が向上する、
- 等が挙げられる。

しかしながら、プラスチックの金属メッキ(真空メッキ^{真空メッキ})は、金属皮膜のプラスチック基体表面に対する密着性が弱いという欠点を有している。例えば金属に金属メッキした場合に比べ、プラスチックに金属メッキした場合は、密着力が約1/2位しかない。

さらに、基体としては、ほとんどのプラスチックが可能であるが、ABS、ポリプロピレン、ポリエチレン、ノリル、ポリカーボネート、ポ

性ポリオレフィン層上に金属皮膜を設けることによって、金属皮膜とプラスチックとが十分な接着強度を有することにより、耐熱性、耐衝撃性、硬さ、耐摩耗性等の性能を向上することが可能となるものである。また、特に真空メッキの場合、金属皮膜の厚さが0.01~0.2μ程度の厚さである為、金属自体の表面硬度、耐摩耗性を得ることができず、さらに、この程度の厚さでは無数のピンホールが存在する。そこで金属皮膜上にさらにプラスチック層を設けて、表面硬度、耐摩耗性、ガスバリアー性を向上することが可能とするものである。

以上の様な性能の向上によって、プラスチック基体への金属メッキ物^(真空メッキ物を含む)を自動車、電気、建材、包装等の工業上の用途に広く適用が可能となる。

本発明者は、耐熱性を有し、しかも金属皮膜との接着性に優れたプラスチック基体の金属メッキ物もしくは真空メッキ物を得る為に、耐熱性に優れた特定の変性ポリオレフィン層に施す

リ塩化ビニル、ポリスチレン、ナイロン等がよく知られている。なかでもABSが9割以上に達している。これは、金属皮膜の密着度の点でABSが多くのプラスチックの中で最も優れているからで、他のプラスチックでは、ABSなみの密着度は得られていない。ところがABSの耐熱性は70~90℃と低く100~150℃の耐熱性を要求される用途には使用できない欠点がある。ABS以外の樹脂で耐熱性を有する樹脂としてはポリオレフィン、ポリアミド等があるが、前述の様に、金属との密着性に劣る。そこで、前処理として、硫酸、重クロム酸カリウム、無水クロム酸、リン酸等で基体表面を化学的に粗化するか、機械的に粗化する方法で密着性を向上させる方法がとられている。しかしながら、これらの方法では、十分な密着性を得ることができず、得られた積層材の基体の持つ耐熱性を十分生かすことができないのが実情であった。

本発明の目的は、金属との密着性に優れた変

か、あるいは別のプラスチック層上に該変性ポリオレフィン層を接着剤層として設け、その上に金属皮膜を設けてなる積層材である。

すなわち、カルボキシル基含有ポリオレフィンおよび金属化合物を配合したカルボキシル基含有ポリオレフィンから選ばれる変性ポリオレフィン層上に金属メッキもしくは真空メッキを施し、さらに必要に応じてその上にプラスチック層を設けてなる積層材である。

本発明で言う真空メッキとは、真空中で物理的にメッキする乾式メッキ法で、真空蒸着法、スパッタリング、イオンメッキ法等がある。

変性ポリオレフィンにつき、以下に説明する。カルボキシル基含有ポリオレフィンとしてはエチレン、プロピレンあるいはブテンなどのオレフィン系単量体とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸を共重合せしめたもの、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはポリブテンなどのポリオレフィン

にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト重合せしめたものである。あるいはエチレン性不飽和カルボン酸のエステルを用いて、共重合もしくはグラフト重合せしめた後、エステル基をケン化してカルボキシル基に変えたものであってもよい。得られた積層材がレトルト殺菌用等のため耐熱性を要求される場合には、ポリオレフィンとして高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の量はオレフィン成分100重量部に対して0.01~50重量部が好ましい。0.01重量部以下では接層に関する効果が弱く、逆に50重量部以上では接層に関する効果の向上が認められない。なお、エチレン性不飽和カルボン酸の変性割合は0.01~10重量部程度である。金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、銅、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、鹽化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。なお、薬品、食品関連分野にはナトリウム、

マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムの金属化合物が好ましい。金属化合物はカルボキシル基含有ポリオレフィン100重量部に対して0.05~10重量部配合される。この範囲の使用で高い接層力を示す。

なお、金属化合物はカルボキシル基含有ポリオレフィンに混合分散されている場合のほか、金属イオンが配位して塩を形成したり、金属イオン架橋を形成している場合も含み得る。

変性ポリオレフィンを合成するに際し、ポリブタジエン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、接層性等に悪影響を及ぼさない第3成分を選ばなければならない。

変性ポリオレフィンはいくつかの方法で作ることができ、以下に示すように加熱操作等と共に混合する方法がある。前述のようなカルボキシル基含有ポリオレフィンと金属化合物とを約

120~220℃の温度に加熱し、5~120分間程度均一に混合する。別法としてポリオレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を同時に加熱混合し、グラフト重合を行わせることも可能である。場合によっては、未変性のポリオレフィンもしくは衛生性の優れた樹脂を配合して使用することも可能である。

カルボキシル基含有ポリオレフィンもしくは金属化合物を配合したカルボキシル基含有ポリオレフィンは接層性は勿論、食品用においては厳しい衛生性が要求される。従って、合成途中または合成後の段階で、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどで十分洗滌することが望ましく、洗滌処理を行って得られたものは接層性において格段に優れた性質を示すものである。

本発明において、変性ポリオレフィンを含む層は1層だけの場合、変性ポリオレフィンを含む層/他のプラスチック層等の基材の場合、いずれに対しても適用できる。基材としては1層

だけでなく、2層以上の基材であってもよい。また基材としてはプラスチックだけに限らず、繊維、不織布、木材、金属等も含まれる。

変性ポリオレフィンを含む層が1層だけの場合、変性ポリオレフィンをフィルムまたはシートあるいはその他の成形品にすることにより本発明に用いられる。変性ポリオレフィンを含む層として変性ポリオレフィン単独であってもよいが、耐衝撃性、耐圧性などの物性向上のためあるいは積層材のコストの面から、ポリオレフィンおよびもしくはポリアミドを混合して得られた層に対することが好ましい。変性ポリオレフィンと、ポリオレフィンおよびもしくはポリアミドとの配合割合は95:5~5:95程度であるが、変性ポリオレフィンの配合割合が極端に少ない場合は接層性に悪影響を及ぼす。ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等、ポリアミドとしてはナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン66等、変性ポリオレフ

(真鍮メッキ/金)

インを含む層には顔料、安定剤等の充填剤を配合してもよい。

変性ポリオレフィンを含む層／他のプラスチック層等の基材の組合には、変性ポリオレフィンを含む層はフィルムまたはシートを用いて、基材に熱圧着する方法、変性ポリオレフィンを有機溶剤およびもしくは水に分散およびもしくは溶解させた被覆剤で基材に被覆する方法、変性ポリオレフィンを基材に被覆する方法、変性ポリオレフィンを粉体にして基材に塗装する方法、共押出し法、射出成形法等により設けられる。基材に変性ポリオレフィンを含む層を薄く設けることができる。例えば1〜10μm程度にすることができる。また、変性ポリオレフィンを含む層として変性ポリオレフィンとポリオレフィンおよびもしくはポリアミドとの混合でもよい。

本発明に係わるメッキさせる金属としては金、銀、クロム、アルミニウム等が挙げられるが、アルミニウム蒸着が作業性、経済性の点で有利

である。金属メッキは真空メッキとして通常の方法により行われる。

変性ポリオレフィンを含む層上に設けられた金属皮膜をそのまま露出させて積層材を使用してもよいが、場合によっては金属皮膜上にプラスチック層を設けることが望ましい。このプラスチック層としては、変性ポリオレフィン等の接着性の良好なプラスチックを設けることが好ましく、あるいは通常のウレタン系接着剤等により、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン等を設けることができる。

以下に実施例を用いて本発明を説明する。実施例中「部」とは重量部を示す。

実施例1

ポリプロピレン(MI値10)100部に無水マレイン酸20部およびキシレン375部を窒素吹込口、温度計、攪拌棒を備えた1ℓの3つ口フラスコに仕込み、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら130℃に加熱する。0.1部の過酸

化ベンゾイルを40部のキシレンに溶解し、90分間で滴下する。滴下終了後130℃で60分間加熱および攪拌を続ける。60分後室温まで冷却する。得られた懸濁物をろ過し、キシレンを除去した後、メチルエチルケトンで洗浄を2〜3回繰返し、メチルエチルケトン中に無水マレイン酸および無水マレイン酸単独反応物が液体クロマトグラフィーによってほとんど認められなくなるまで洗浄を続ける。得られたポリプロピレン-無水マレイン酸グラフト重合体樹脂(無水マレイン酸グラフト率0.6%)のパウダーを風乾した後、得られたパウダー100部に対し1.0部の水酸化アルミニウムを混合し、押出機(エクストルダ)を利用して180℃にて、熔融混合してペレットを作成した。得られたペレットで、共押出し装置を用いて、変性ポリオレフィン(10μm)／ポリプロピレン(60μm)の共押しフィルムを得た。得られたフィルムの変性ポリオレフィン面に真空蒸着法によってアルミニウム皮膜(0.07μm)を設けた。得

られた積層体のアルミニウム面に熱ロールが当たる様にして200℃、1秒間の熱処理をした。この積層体のアルミニウム面にポリウレタン系接着剤を用いて、厚さ12μmのポリエステルフィルムを積層した。

得られた積層材のポリプロピレン面を内側として、袋を作り内容物として3%酢酸水溶液を詰めて120℃、10分間オートクレーブした後、15μm巾で剥離強度を測定(剥離スピード100mm/min)したところ540g/15μm巾で、ポリエステルフィルム面と、アルミニウム面の間で剥がれた。

実施例2

実施例1で得られた変性ポリオレフィンペレットを用いて射出成形物を得た。得られた射出成形物をクロム酸溶液で表面処理し、塩化第一スズを用いたセンシタイジング、塩化パラジウムを用いたアクチベータリング等の処理工程を経て、厚さ20μmのニッケルメッキ物を得た。

得られたニッケルメッキ物を180℃、2秒

の熱処理を行った後、 -40°C で1時間、室温で15分、 75°C で1時間、室温で15分放冷を1サイクルとして、これを10回くり返した後、表面のふくれ、割れ、その他の異状の有無を調べたが、異状はなかった。

比較例

実施例1において、共押出しフィルムに代えて、厚さ $70\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムを用いて、真空蒸着法によってアルミニウム皮膜($0.07\mu\text{m}$)を設け、さらにポリウレタン系接着剤を用いてアルミニウム面に、 $12\mu\text{m}$ のポリエスナルフィルムを積層した。

得られた積層材の剥離強度(剥離スピード $100\text{mm}/\text{min}$)を測定したところ、 $190\text{g}/15\text{mm}$ 巾で、ポリプロピレンとアルミニウム皮膜の間で剥離した。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社